

# 放射光 X 線によるイオン液体中で形成した UPD Bi/Au(111) 表面構造の研究

関西学院大学大学院理工学研究科  
物理学専攻 阪上研究室 妹尾 龍

## 1. 緒言

固体高分子型燃料電池 (PEFC) は小型化できることから、燃料電池自動車などへの実用化が期待されている。しかしながら、PEFC の電極材料である白金が高価なことや、固体高分子膜に水を使用しているため動作温度範囲が狭いことが、普及に向けての課題となっている。そこで、これらの問題を解決する方法として、電解質を水の代わりに、広い温度範囲で液体で高いイオン伝導性を持つイオン液体に置き換えることが挙げられる。しかしながら、イオン液体中で酸素還元反応に特化した非白金電極材料は検討されていないのが現状である。これまで、水溶液中で Bi を UPD させた Au(111) 電極上では、本来起きない  $O_2$  の  $H_2O$  への還元が起きることが報告されており、金属修飾電極は非白金電極材料の 1 つの候補となりうる。そこで、本研究では電気化学測定法を用いてイオン液体 1-butyl-3-methylimidazolium bis(trifluoromethanesulfonyl)amide ([BMIM]TFSA)、1-butyl-1-methyl-pyrrolidinium bis(trifluoromethylsulfonyl)amide ([BMP]TFSA)、1-ethyl-3-methylimidazolium bis(pentafluoroethylsulfonyl)imide ([EMIM]BETI) 中における Au(111) 電極への Bi の電析および酸素還元反応を調べた。また、イオン液体 [BMIM]TFSA においては、表面 X 線散乱法を用いて UPD Bi/Au(111) 表面の構造を解析し、イオン液体中での酸素還元反応との関係を調べた。

## 2. 実験方法

電解質には、 $Bi[CF_3SO_3]_3$  (Alfa Aesar 製) を溶かした [BMIM]TFSA (関東化学製)、[BMP]TFSA (Fluka 製)、[EMIM]BETI (日本合成化学製) を使用した。イオン液体は実験前に真空中、80 °C、24 時間以上脱水した。作用極は Au(111) 単結晶電極 (直径 10 mm 厚さ 5 mm)、対極は白金線、参照極は  $Ag^+/Ag$  参照極を使用した。Au(111) 単結晶電極は水素炎中でアニールした後グローブボックスに導入し、自作の放射光実験用電気化学セルに取り付けた。表面 X 線散乱実験は大型放射光施設 SPring-8 BL14B1 で行った。X 線エネルギーは Bi LIII 吸収端近傍の 13.326 keV、15.326 keV とした。

## 3. 結果と考察

図 1 に、酸素雰囲気下、Bi を含むおよび含まない [BMIM]TFSA 中で Au(111) を電極として電流電位曲線 (CV) を測定した結果を示す。[BMIM]TFSA に Bi を含まない場合、 $E = -1.2$  V より負側で還元電流が観測され (図 1(a))、この電流は酸素雰囲気下では観測されなかったことから、この還元電流は酸素の還元によるものであると考えられた。一方、[BMIM]TFSA に Bi を含む場合 (図 1(b))、Bi の電析による電流ピークのみが現れ、酸素雰囲気下で測定した CV とよく一致した。この結果は、Au(111) 表面に電析した Bi が酸素還元反応を阻害していることを示唆していると思われる。そこで、電析した Bi がどのような構造をとっているか調べるため、X 線反射率測定を行った。反射率測定は、Bi が電析していない  $E = 0.8$  V、バルク電析が始まる電位の  $E = -0.8$  V、Bi の溶解より負の電位の  $E = -0.1$  V で行った。得られた X 線反射率の解析を行い、一層目から三層目までの層間距離、被覆率、デバイワラー因子 (原子の平衡位置からのずれの大きさ) を求めた。図 2 に、解析結果から得られた表面構造の模式図を示す。 $E = -0.8$  V において、第三層目と第二層目の層間距離は、Au(111) 表面の threefold hollow site に Bi 原子がいるとする時の計算結果とよく一致した。さらに、第二層目と一層目の層間距離は Bi が電析した Au(111) 表面の threefold hollow site に Bi 原子がいるとする時の計算結果とよく一致した。また、Au(111) 表面に電析した Bi の被覆率は、0.83 モノレイヤーであったことから、[BMIM]TFSA 中において Bi は Au(111) 上にエピタキシャルに成長することが示唆され、本来の酸素還元反応の反応場である Au(111) 表面が電析した Bi によって完全に覆われてしまったため、[BMIM]TFSA 中において Au(111) 上での酸素還元反応が起きなくなることがわかった。

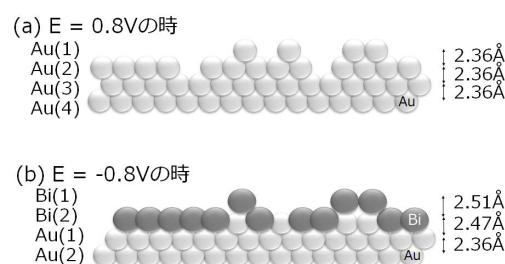
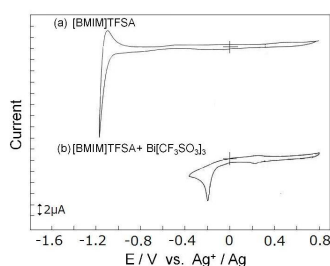


図 1 酸素雰囲気中でのサイクリックボルタモグラム (a) 純粋な [BMIM]TFSA (b)  $Bi[CF_3SO_3]_3$  を含む [BMIM]TFSA

図 2 解析結果に基づいた表面構造の模式図 (a)  $E = 0.8$  V (b)  $E = -0.8$  V